

RECHERCHES SUR L'OXYDATION
DE
L'OXYDE DE MÉSITYLE
PAR LE
PERMANGANATE DE POTASSIUM
ET
L'EAU OXYGÉNÉE

THÈSE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le

24, Juin

1920

PAR

CHARLES LAUNAY

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

ANCIEN INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

PHARMACIEN AIDE-MAJOR DE 1^{re} CLASSE DU CADRE COMPLÉMENTAIRE

ATTACHÉ AU LABORATOIRE DE CHIMIE DE LA 11^e ARMÉE

Jury { MM. BÉHAL, président.
DELEPINE, professeur.
BOUGAULT, agrégé.

CHARTRES

IMPRIMERIE DURAND

RUE FULBERT

1920

RECHERCHES SUR L'OXYDATION
DE
L'OXYDE DE MÉSITYLE
PAR LE
PERMANGANATE DE POTASSIUM
ET
L'EAU OXYGÉNÉE

THÈSE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS (PHARMACIE)

Présentée et soutenue le

1920

PAR

CHARLES LAUNAY

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

ANCIEN INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

PHARMACIEN AIDE-MAJOR DE 1^{re} CLASSE DU CADRE COMPLÉMENTAIRE

ATTACHÉ AU LABORATOIRE DE CHIMIE DE LA 11^e ARMÉE

Jury { MM. BÉHAL, président.
DELÉPINE, professeur.
BOUGAULT, agrégé.

CHARTRES

IMPRIMERIE DURAND

RUE FULBERT

1920



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, *Directeur*, *, Q I .
 BOURQUELOT, *Assesseur*, *, Q I .
 G. DURSANT, *Secrétaire*, Q I .

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, Q I .	Botanique générale.
VILLIERS, *, Q I .	Chimie analytique.
BOURQUELOT, Membre de l'Institut, *, Q I .	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, *, Q I .	Chimie minérale.
RADAIS, *, Q I .	Cryptogamie.
BÉHAL, C. *, Q I .	Chimie organique.
PERROT, O. *, Q I .	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, Q I .	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, Q I .	Physique.
GRIMBERT, *, Q I .	Chimie biologique.
LEBEAU, *, Q I .	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, *, Q I .	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, Q I .	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, Q I .

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. *, Q I .

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, *, Q I .	Minéralogie.
MARC HONNORAT, *, Q I .	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
GUERIN, Q I .	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT, Q I .	MM. TASSILLY, *, Q I .	MM. GORIS, *, Q I .
SOMMELET, Q I .	GUERIN, Q I .	LAUNOY.
DAMIENS.	LUTZ, Q I .	HÉRISSEY, *, Q I .

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, Q I .	Chimie générale.
COUSIN, Q I .	Chimie analytique.
SOUÈGES, Q A .	Micrographie.
MOURLOT, Q I .	Physique.
DEVAL, Q I .	Microbiologie.
JAVILLIER, *, Q I .	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des Examens pratiques : M. JAVILLIER, *, Q I .

Bibliothécaire en Chef : M. DORVEAUX, Q I .

RECHERCHES SUR L'OXYDATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM ET L'EAU OXYGÉNÉE

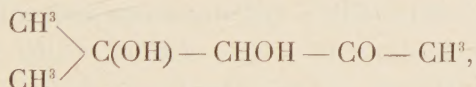
INTRODUCTION

L'oxyde de mésityle $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \rangle \text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^3$ est

(Méthyl-2. Pentène-2, one 4).

une acétone non saturée, d'un abord assez facile à partir de l'acétone ordinaire.

En faisant agir le permanganate de potassium en solution diluée dans l'acétone aqueuse, sur cette acétone non saturée, HARRIES et PAPPUS avaient obtenu le glycol cétonique correspondant :

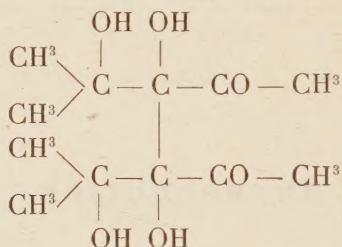


conformément à la règle générale établie par WAGNER.

On sait en effet que d'après Wagner, le permanganate en solution diluée sature les doubles liaisons d'une chaîne carbonée en fixant un oxhydrile de chaque côté de la double liaison pour donner le glycol correspondant.

On sait également que le permanganate de potassium en milieu neutre ne touche pas le CO cétonique.

En faisant agir l'eau oxygénée concentrée sur l'oxyde de mésityle, WOLLFENSTEIN avait obtenu un glycol cétonique auquel il attribua la formule de constitution :



qui en fait, en quelque sorte, un dimère du glycol de l'oxyde de mésityle.

On savait, d'autre part, que l'eau oxygénée réagissait sur les acétones saturées en donnant des peroxydes de la fonction cétonique, en même temps que des alcools cétoniques : c'est ainsi que l'acétone ordinaire donne dans

ces conditions un peroxyde :

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}^3 \\
 \rangle \\
 \text{C} \begin{array}{c} \text{O} - \text{O} \\ \text{O} - \text{O} \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}
 \end{array}$$

et de l'acétol $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$, que la méthyléthylcétone $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ donne un peroxyde $(\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^3)^2$ et du méthylacétol $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CH}^3$, etc.

Il y avait lieu de se demander la raison de la différence d'action de l'eau oxygénée sur les acétones saturées et non saturées ainsi que les relations qui pouvaient exister entre le glycol de Wollfenstein et celui de Harries. C'est pourquoi j'ai repris pendant mon séjour au laboratoire de la II^e Armée, sur les conseils de M. le P^r PASTUREAU,

l'étude de l'action de l'eau oxygénée en milieu acide sur l'oxyde de mésityle, ainsi que l'action du permanganate de potassium en solution diluée, de façon à pouvoir comparer les deux réactions oxydantes.

J'ai ainsi constaté :

1° Que l'oxydation de l'oxyde de mésityle par le permanganate de potassium en solution diluée donne deux produits d'oxydation : l'acétol et le glycol cétonique de l'oxyde de mésityle.

2° Que l'oxydation de l'oxyde de mésityle par l'eau oxygénée donne le composé cristallisé décrit par Wolffenstein et le glycol cétonique de Harries.

En reprenant l'étude du corps cristallisé de Wolffenstein j'ai constaté que sa formule de constitution devait être modifiée, que ce corps n'était pas un glycol, mais un peroxyde non point de la fonction cétonique, mais un peroxyde dans lequel l'oxygène peroxydique est fixé sur la double liaison de l'oxyde de mésityle.

J'ai montré les relations qui existent entre le corps cristallisé de Wolffenstein et le glycol cétonique de Harries.

L'exposé de ce travail sera fait de la façon suivante :

Première partie. — OXYDATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE
PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

Cette première partie comprend deux chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Historique de la question.

CHAPITRE II. — Oxydation de l'oxyde de mésityle par le

permanganate en solution aqueuse ou en solution cétonique diluée.

Deuxième partie. — OXYDATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE
PAR L'EAU OXYGÉNÉE.

Cette deuxième partie comprend cinq chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Historique.

CHAPITRE II. — Description de la technique employée pour oxyder l'oxyde de mésityle par l'eau oxygénée.

CHAPITRE III. — Étude du produit cristallisé obtenu.

CHAPITRE IV. — Étude du liquide filtré.

CHAPITRE V. — Étude de la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle, au point de vue de son rendement.

Résumé et conclusions générales.

Ce travail a été commencé au laboratoire de la II^e Armée au mois de septembre 1918, il fut poursuivi en Alsace après l'armistice et terminé au laboratoire de chimie du Val-de-Grâce (1).

(1) L'oxyde de mésityle employé dans ce travail a été commodément préparé par l'action du carbure de calcium sur l'acétone ordinaire, suivant la méthode de MM. BODROUX et TABOURY (*Bulletin de la Société chimique de France*, tome III, page 829, année 1908).

Ce procédé m'a permis d'obtenir assez rapidement, dans un laboratoire du front, l'oxyde de mésityle avec un bon rendement.

Le carbure de calcium est introduit à la dose de 25 grammes dans une cartouche à extraction et placé dans un appareil à extraction. L'acétone est employée à la dose de 200 centimètres cubes pour une opération. On réunit les produits de 6 opérations et on fractionne à la pression ordinaire. On obtient ainsi environ 250 grammes d'oxyde de mésityle bouillant à 130°.

PREMIÈRE PARTIE

OXYDATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA QUESTION

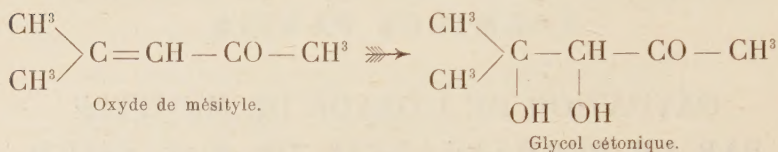
Toute l'histoire de l'oxydation de l'oxyde de mésityle par le permanganate de potassium se trouve contenue dans un mémoire d'Harries et Pappos publié dans le recueil de la Société chimique allemande de l'année 1901 (1).

Dans ce mémoire, les deux auteurs signalent le travail antérieur de Pinner qui, en traitant l'oxyde de mésityle par le permanganate en solution aqueuse, avait obtenu il y a bien longtemps un mélange d'acide acétique et d'acide oxyisobutyrique, par coupure de la molécule au niveau du carbonyle.

Harries et Pappos pensent qu'en faisant agir le permanganate non plus en solution aqueuse, mais en solution

(1) Berichte der deutschen chemischen gesellschaft. Tome 34, page 2979, année 1901.

acétonique en présence d'une faible quantité d'eau, on doit arriver conformément à la règle de Wagner au glycol cétonique correspondant, sans coupure de la molécule :



Ils sont arrivés à réaliser ainsi cette oxydation en opérant de la façon suivante :

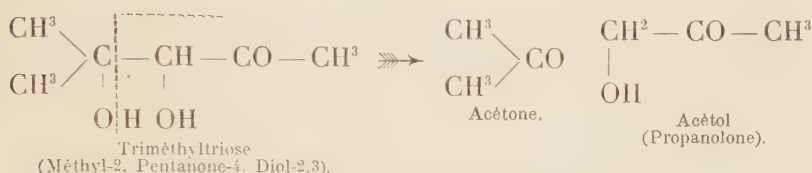
On mélange 10 grammes d'oxyde de mésityle avec 20 centimètres cubes d'acétone. A ce mélange bien refroidi, on ajoute en agitant et par petites portions le mélange suivant : MnO^4K 21^{gr},6-eau 40 centimètres cubes-acétone 750 centimètres cubes.

La réaction étant terminée, on sépare par filtration l'oxyde de manganèse ; on évapore le liquide filtré à basse température (25° environ) en présence de bicarbonate de soude. Lorsque l'acétone a été chassée, on ajoute du carbonate de sodium et on épuise à l'éther.

L'évaporation de l'éther abandonne un liquide sirupeux légèrement coloré en jaune bouillant à 109° sous 19 millimètres réduisant à froid la liqueur cuprosodique et qui constitue le glycol cétonique correspondant à l'oxyde de mésityle, que les auteurs désignent sous le nom de triméthyltriase.

Les auteurs donnent une analyse du produit qui fournit des chiffres concordants avec ceux calculés pour la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$ et signalent sa facile transformation en acétol sous l'influence des réactifs ou simplement lorsqu'on

essaye de le distiller sous une pression un peu élevée — conformément à la formule :



Lorsqu'on essaye en effet d'obtenir l'ozazone ou la semi-carbazone correspondante à l'aide de la phénylhydrazine ou de la semi-carbazide, on obtient les dérivés correspondants à l'acétol : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$, et en particulier la semi-carbazone de l'acétol fondant à 196° .

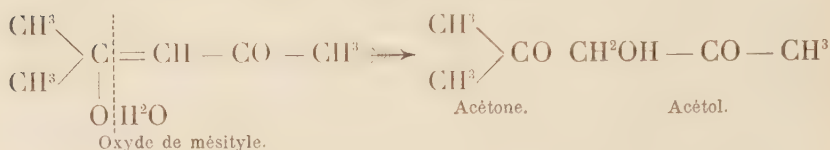
CHAPITRE II

OXYDATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN SOLUTION AQUEUSE OU CÉTONIQUE DILUÉE

En faisant agir le permanganate de potassium en solution aqueuse diluée et en solution aqueuse cétonique diluée sur l'oxyde de mésityle, j'ai obtenu de l'acétol et le glycol cétonique décrit par Harries.

Je ne pense pas que ce soit le triméthyltrirosé qui se transforme en acétol par la distillation ou sous l'influence des réactifs comme l'a admis Harries. Je crois que l'acétol se forme en même temps que le triméthyltrirosé par oxy-

dation de l'oxyde de mésityle qui se coupe au niveau de la double liaison en acétone et acétol :



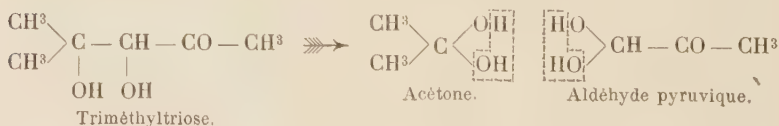
On verra en effet que dans l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle, on obtient aussi parmi les produits d'oxydation le triméthyltriose mais point d'acétol. Dans ce cas la distillation à la vapeur d'eau du glycol cétonique ne donne pas d'acétol (1).

*1° Oxydation de l'oxyde de mésityle
par le permanganate en solution aqueuse.*

Dans un flacon de 250 centimètres cubes bouchant à l'émeri, on introduit 5 grammes d'oxyde de mésityle, on ajoute peu à peu en agitant 200 centimètres cubes d'une solution de permanganate à 2 %. Le mélange s'échauffe mais la température ne monte pas au-dessus de 50°.

Après retour à la température ordinaire, on filtre pour séparer l'oxyde de manganèse et on obtient un liquide (A) limpide et incolore de réaction neutre, réduisant à froid la liqueur cuprosodique.

(1) On peut aussi admettre que le triméthyltriose se coupe en fixant une deuxième molécule d'eau oxygénée pour donner de l'acétone et de l'aldéhyde pyruvique qui fournit la même osazone que l'acétol.



Caractérisation de l'acétol dans ce liquide.

On a pris 100 centimètres cubes de liquide (A) qui ont été soumis à la distillation.

Le liquide distillé contient une faible quantité de matière insoluble constituée par de l'oxyde de mésityle qui n'a pas réagi.

Ce liquide réduit très énergiquement à froid la liqueur cupro-alcaline ainsi que l'azotate d'argent ammoniacal sodique et il est sans action sur le réactif des aldéhydes de Schiff (Solution de fuchsine décolorée par SO^2).

Traité par la phénylhydrazine acétique il donne une osazone qui comme celle de l'acétol ou celle du méthylglyoxal fond à 148° au bloc de Maquenne. Cette osazone possède un caractère particulier qui ne permet pas de la confondre avec aucune autre : mise en contact avec l'acide sulfurique elle donne une coloration vert olive qui passe ensuite au bleu et au violet.

*Caractérisation du glycol cétonique
de Harries et Pappos.*

Dans le résidu de la distillation on ajoute de l'eau de façon à refaire le volume primitif de 100 centimètres cubes ; on distille 50 centimètres cubes. On recommence la même opération. Au bout de 3 distillations il ne passe plus d'acétol entraînable par la vapeur d'eau. On laisse refroidir le résidu de ces 3 distillations.

Le liquide restant présente un pouvoir réducteur énergétique vis-à-vis du réactif cuprosodique et néanmoins ne

donne pas d'osazone avec la phénylhydrazine. Il contient le glycol cétonique cherché. L'extraction de ce glycol par l'éther présente certaines particularités.

Action de l'éther sur le liquide A.

On épuise en milieu neutre 100 centimètres cubes de liquide A par 25 centimètres cubes d'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther repris par l'eau est sans action sur le réactif cuprosodique. Ceci prouve que ni l'acétol ni le glycol cétonique ne se dissolvent dans l'éther en milieu neutre. Il en est de même comme on le verra plus loin lorsqu'on opère l'extraction après avoir fortement alcalinisé par le carbonate de sodium (Chapitre IV, § 1).

*2° Oxydation de l'oxyde de mésityle
par le permanganate en solution aqueuse cétonique.*

On opère de la même façon que précédemment en ajoutant peu à peu à 5 grammes d'oxyde de mésityle 3 grammes de permanganate dissous dans 200 centimètres cubes d'eau additionnée de 50 centimètres cubes d'acétone.

On caractérise de la même façon que dans l'expérience précédente l'acétol et le glycol cétonique. Dans ce cas, lorsqu'on cherche à extraire les alcools cétoniques par l'éther en milieu neutre ou en milieu alcalin, le résidu de l'évaporation de l'éther laisse une petite quantité de liquide qui, additionné d'eau, réduit énergiquement la liqueur cupro-alcaline et qui ne donne point d'osazone par l'action de la phénylhydrazine acétique.

Dans ces conditions, c'est le glycol cétonique seul qui est passé en solution dans l'éther, grâce à la présence de l'acétone. On retrouvera le même fait dans l'extraction du même glycol formé par action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle.

DEUXIÈME PARTIE

OXYDATION DE L'OXYDE DE MÉSITYLE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

En 1895, c'est-à-dire antérieurement au travail d'Harries et Pappos sur l'oxydation de l'oxyde de mésityle par le permanganate de potassium, WOLFFENSTEIN (1) en faisant agir l'eau oxygénée à 10 % sur l'oxyde de mésityle obtint un corps cristallisé qu'il considéra comme un glycol cétonique.

Wolffenstein prépare ce glycol en mélangeant 10 grammes d'oxyde de mésityle avec 100 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 % de H^2O^2 en poids. Il soumet ce mélange à l'agitation et au bout de peu de temps, il se forme un produit cristallisé qui est purifié par cristallisation dans l'alcol-éther.

La réaction du produit est neutre ; son point de fusion est de 123°.

(1) Wolffenstein, Berichte der Deutschen Chemischen gesellschaft. Tome 28, page 2265, année 1895.

L'analyse a conduit Wollfenstein à lui attribuer la formule $C^6H^{11}O^3$. Les chiffres trouvés par l'analyse ont été :

C. 54,5 % . H. 8,3 %.

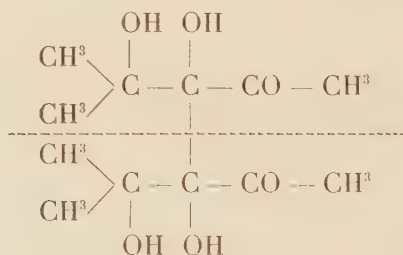
Ceux calculés pour la formule : $C^6H^{11}O^3$ sont :

C. 54,96 % . H. 8,4 %.

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène a conduit à doubler cette formule $(C^6H^{11}O^3)^2$. Le chiffre trouvé a été 239. Celui calculé pour $(C^6H^{11}O^3)^2$ est de 260.

Wollfenstein signale les propriétés oxydantes du produit, qui transforme l'hydroxylamine en acide azotique, qui décompose la phénylhydrazine en benzène et azote, mais il ne fait pas ressortir ces propriétés dans la formule qu'il donne au produit, qui n'a rien de celle d'un peroxyde.

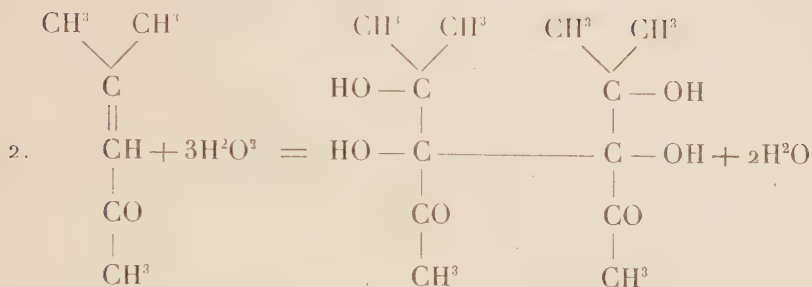
La formule de constitution de Wollfenstein est la suivante :



C'est un dimère du glycol de Harries formé par enlèvement d'hydrogène sur le groupement alcoolique voisin du carbonyle.

Wollfenstein formule ainsi la réaction à partir de l'oxyde

de mésityle et de l'eau oxygénée :



Il fait remarquer que cette réaction n'est pas sans analogie avec celle de la formation des glycols par action de l'eau oxygénée sur les oléfines (*sic*).

Il signale d'autre part que l'acide sulfurique dilué retransforme à chaud le produit cristallisé en oxyde de mésityle et eau oxygénée.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE EMPLOYÉE POUR OXYDER L'OXYDE DE MESITYLE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

L'eau oxygénée commerciale d'un usage courant en France est le produit qui titre 10 à 12 volumes d'oxygène et qui correspond à un titre en poids de 3 % environ de peroxyde d'hydrogène H^2O^2 .

C'est le produit que j'ai employé en me servant d'acide sulfurique comme catalyseur.

Le mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique constitue ce qu'on appelle le « Réactif oxydant de Caro », son

principe actif est $\text{SO}^2 \begin{cases} \text{O} - \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$.

Ce réactif oxydant est d'un usage assez fréquent en chimie organique.

Lors de mon séjour en Alsace à la suite de l'armistice, j'ai eu à ma disposition de l'eau oxygénée à 100 volumes qui est d'un usage courant en Allemagne et dont la Pharmacie d'approvisionnement de Strasbourg était abondamment pourvue.

L'emploi de l'eau oxygénée à ce titre élevé ne présente pas d'avantage dans l'oxydation de l'oxyde de mésityle. Lorsqu'on l'emploie seule sans catalyseur, la réaction ne s'amorce pas. Lorsqu'on l'emploie en présence d'acide sulfurique, l'oxydation est poussée beaucoup trop loin et l'on n'obtient que des produits de la dégradation avancée de l'oxyde de mésityle.

Lorsqu'on emploie, pour l'oxydation, de l'eau oxygénée à un titre faible à 3 volumes, comme cela est arrivé par hasard avec une eau oxygénée dont le titre n'avait pas été vérifié, on obtient, en présence d'acide sulfurique, le glycol cétonique de Harries et Pappos, mais sans trace de peroxyde.

Voici la description de la technique à laquelle je me suis arrêté.

Dans un matras de 500 centimètres cubes, on mélange en refroidissant dans l'eau courante :

Eau oxygénée à 12 volumes.	350 centimètres cubes.
Acide sulfurique pur. . . .	50 centimètres cubes.

Ce mélange est introduit dans un flacon de 1 litre bouchant à l'émeri. On ajoute alors :

Oxyde de mésityle. . . $30^{\text{cm}^3} = 26$ grammes.

L'oxyde de mésityle reste à la surface du mélange.

On bouche le flacon et on agite énergiquement à plusieurs reprises. Le mélange s'échauffe progressivement, mais la température ne monte pas au-dessus de 50° et l'on peut facilement tenir le flacon à la main.

Au bout de peu de temps il se sépare une substance cristalline ou huileuse qui cristallise assez rapidement et qui monte à la surface ou quelquefois reste en suspension.

Après un contact de quelques heures qu'on peut du reste prolonger sans inconvénient, on filtre et on obtient sur filtre un produit cristallisé (A) et une liqueur filtrée (B).

Le produit cristallisé (A) recueilli sur filtre, lavé à l'eau et desséché pèse environ $13^{\text{gr}},50$. Il est identique comme l'on va le voir dans le chapitre suivant avec le composé obtenu par Wolffenstein.

Le liquide filtré (B) qui contient un excès d'eau oxygénée renferme le glycol cétonique de Harries et Pappos. On étudiera ce liquide au chapitre IV.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU PRODUIT CRISTALLISÉ (A).

Le produit brut a été recristallisé dans l'alcool à 60°

bouillant qui le laisse déposer par refroidissement sous la forme de petites aiguilles prismatiques incolores.

On l'essore sur une plaque de Büchner et on le met à dessécher à l'air puis dans une cloche à acide sulfurique.

Propriétés physiques :

Le produit est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool à 95°, l'éther, le benzène.

Chauffé sur une lame de platine il fond et brûle sans explosion. Lorsqu'on le surchauffe dans le fond d'un tube à essais, il se décompose en produisant une légère explosion.

Ce produit cristallisé est identique à celui obtenu par Wolfenstein comme le montrent son point de fusion et son analyse.

Point de fusion.

Le corps fond à 120° au bloc de Maquenne par la méthode du point de fusion instantané. Wolfenstein a donné 123° Il est probable qu'il a dû opérer en tube fermé, car le corps est légèrement sublimable.

Analyse.

La combustion du produit se fait sans difficulté par la méthode ordinaire en prenant les précautions d'usage.

	I	II
Poids de la substance.	0 ^{gr} , 2174	0 ^{gr} , 1932.
Poids de l'eau.	0 ^{gr} , 1436	0 ^{gr} , 1406.
Poids de CO ²	0 ^{gr} , 4352	0 ^{gr} , 3860.
Hydrogène pour 100. .	7,33	8,08.
Carbone pour 100. . .	54,59	54,48.

Ces chiffres sont tout à fait comparables à ceux trouvés par Wollfenstein qui étaient :

$$\text{C } \% - 54,5 \qquad \text{H } \% - 8,3.$$

Ils cadrent également avec ceux calculés pour la formule $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^3$ qui sont :

$$\text{C } \% - 54,96 \qquad \text{H } \% - 8,4.$$

ou avec celle que je vais proposer $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$ qui n'en diffère que par un atome d'hydrogène et qui pèse 130 au lieu de 131. Les chiffres de cette formule sont :

$$\text{C } \% - 55,38 \qquad \text{H } \% - 7,6.$$

Il n'est pas possible de trancher la question par l'analyse élémentaire.

Détermination de la grandeur moléculaire :

La grandeur moléculaire a été déterminée par cryoscopie dans le benzène. Le thermomètre employé donnait le $1/20^\circ$ de degré.

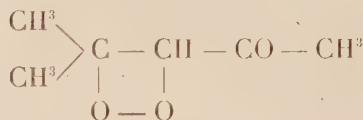
	I	II
Poids de la substance.	0 ^{gr} ,4398	0 ^{gr} ,2824
Poids du benzène.	13 ^{gr} ,3506	8 ^{gr} ,3688
Poids de la substance %.	3,15	3,374
Abaissement.	0 ^e ,65	0 ^e ,70
Poids moléculaire.	$\frac{50 \times 3,15}{0,65} = 242$	$\frac{50 \times 3,374}{0,70} = 241.$

Le poids moléculaire théorique pour la formule $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3)^2$ est de 260, celui trouvé par Wollfenstein est de 239 pour un poids moléculaire théorique $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^3)^2$ égal à 262.

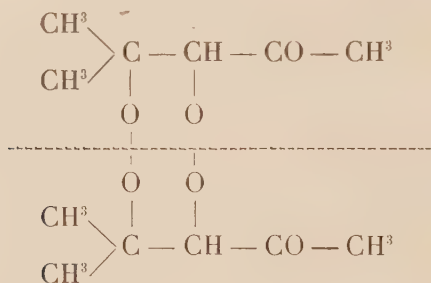
Réactions du produit cristallisé (A).

Toutes les réactions qui vont être étudiées m'ont con-

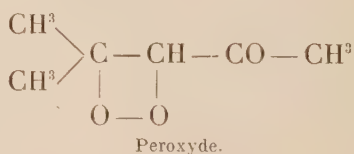
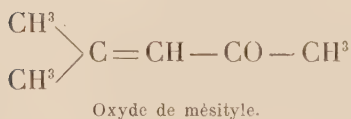
duit à donner à ce produit la formule peroxydique suivante :



La grandeur moléculaire exige que cette formule soit doublée de la façon suivante :



Il est facile de reconnaître dans chacune de ces 2 formules le squelette de l'oxyde de mésityle :



Action des halogènes.

L'action des halogènes sur le produit montre qu'il ne possède pas de double liaison dans sa molécule. Mis en solution dans l'alcool à 95° en présence de sublimé, il ne fixe pas d'iode.

Mis en solution dans le benzène, il ne fixe pas de brome. On observe dans ce cas, lorsqu'on ajoute du brome, un

dégagement progressif d'acide bromhydrique, indice d'une substitution et non d'une addition.

Le benzène seul, traité par le brome dans les mêmes conditions sans catalyseur, ne donne qu'au bout d'un temps très long des dérivés cristallisés d'addition sans formation d'acide bromhydrique.

Action sur le réactif cuprosodique.

Le produit mis en solution alcoolique est sans action sur le réactif cuprosodique à froid et à l'ébullition.

Action du produit cristallisé sur l'iode de potassium.

Lorsqu'on met en contact le produit avec une solution d'iode de potassium au 1/10^e et qu'on ajoute de l'acide sulfurique dilué au 1/10^e, on observe peu à peu à la température ordinaire, une mise en liberté d'iode qui s'accroît progressivement et le composé cristallisé se dissout.

Lorsqu'on prend soin d'ajouter de l'alcool à 95° en quantité suffisante pour dissoudre les cristaux, la mise en liberté d'iode est encore plus rapide et, si l'on chauffe légèrement, la réaction est complètement terminée en quelques minutes.

Cette mise en liberté d'iode de l'iode de potassium permet d'affirmer que le corps étudié est un peroxyde, et la réaction qui est quantitative permet le dosage de l'oxygène actif de ce peroxyde.

Dosage de l'oxygène actif du peroxyde.

Le dosage de l'oxygène actif se pratique de la façon suivante :

On pèse le peroxyde dans une fiole conique de 125 centimètres cubes, à la balance de précision; on ajoute 20 centimètres cubes d'alcool à 95°, 2 grammes d'iodure de potassium et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième.

On surmonte la fiole d'un réfrigérant à reflux. On chauffe légèrement (il n'est pas nécessaire d'atteindre l'ébullition) et, en présence d'alcool, on ne voit point l'iode passer dans le réfrigérant.

On laisse refroidir et on titre l'iode mis en liberté à l'aide d'une solution d'hypo-sulfite de sodium $\frac{N}{10}$.

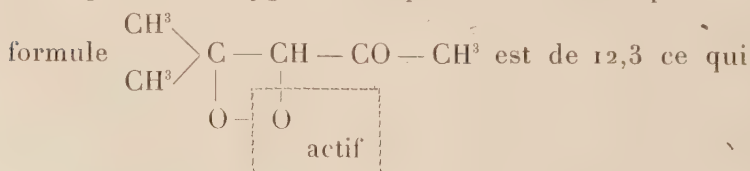
127 d'iode correspondent à 8 d'oxygène conformément à la formule :



Voici sous forme de tableau les chiffres trouvés dans 2 dosages :

	I	II
Poids de la substance. . .	0 ^{gr} ,2000	0 ^{gr} ,2050.
Hypo-sulfite $\frac{N}{10}$ employé. . .	30 ^{cm} ³,6	33 ^{cm} ³.
Iode correspondant. . . .	0 ^{gr} ,38862	0 ^{gr} ,4191.
Oxygène actif correspondant.	0 ^{gr} ,02448	0 ^{gr} ,0264.
Oxygène actif pour 100. . .	12,24	12,8.

La quantité d'oxygène actif pour 100 calculée pour la



cadre remarquablement.

Action de l'acide sulfurique dilué sur le produit cristallisé (A).

L'acide sulfurique dilué transforme rapidement et intégralement, à la température de 100° , le produit cristallisé en glycol cétonique de Harries avec dégagement d'oxygène (1).

Les expériences qui vont être décrites montrent cette transformation.

1^{re} Mise en évidence de la transformation du glycol.

Dans une fiole conique de 125 centimètres cubes, on introduit 1 gramme de produit cristallisé A. On ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième, on adapte la fiole à un réfrigérant à reflux et l'on chauffe jusqu'à ébullition qui est maintenue quelques instants (5 minutes environ).

Le produit cristallisé se dissout peu à peu et il est même à peu près complètement dissous au moment de l'ébullition du liquide. On laisse refroidir. On neutralise par le carbonate de sodium.

Le liquide ainsi obtenu réduit très énergiquement à froid la liqueur cuprosodique. Il est sans action sur le réactif de fuchsine sulfitée. Il ne laisse pas passer dans

(1) Wolfenstein avait trouvé que SO^2H^2 dilué transformait son produit cristallisé à la température de 100° en oxyde de mésityle et eau oxygénée.

Je n'ai rien observé de semblable.

La recherche de l'eau oxygénée par la réaction très sensible de Bach (Aniline + $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ + acide oxalique $\rightsquigarrow$ coloration violette) a toujours été négative après la transformation.

l'éther le composé réducteur. Traité par la phénylhydrazine acétique il se trouble à froid, mais ne donne pas d'osazone à chaud.

Ce sont là les propriétés des solutions aqueuses du triméthyltriose.

2^e Mise en évidence du dégagement d'oxygène pendant la transformation suivie de la mise en évidence du glycol.

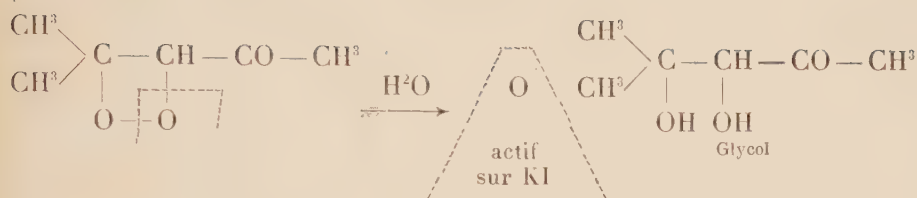
L'oxygène actif est mis en évidence comme on l'a vu précédemment par le déplacement de l'iode de l'iodure de potassium.

Dans une fiole conique de 125 centimètres cubes, on pèse 0^{gr},50 de produit cristallisé. On ajoute 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium au dixième et 25 centimètres cubes de solution d'acide sulfurique au dixième. On chauffe à l'ébullition qu'on maintient pendant 5 minutes.

L'iode est complètement déplacé, une partie s'échappe en vapeurs. On laisse refroidir. On sépare l'iode déplacé par filtration. On neutralise par le carbonate de calcium. On filtre dans une capsule ou un vase à extrait et on évapore à sec à la surface d'un bain-marie.

On reprend par l'eau et on obtient un liquide qui réduit énergiquement à froid la liqueur cuprosodique et qui comme précédemment présente les propriétés des solutions du glycol acétonique de Harries.

L'action hydrolysante de l'acide sulfurique dilué sur le produit peut donc se schématiser ainsi :



La transformation du produit cristallisé en glycol cétonique réduisant à froid la liqueur cuprosodique m'a permis, en dosant le cuivre réduit, d'établir une table de correspondance entre le glycol et le cuivre réduit.

130 de corps cristallisé correspondent à 132 de glycol qui correspondent à un poids déterminé de cuivre réduit.

3^e Détermination du cuivre réduit correspondant à un poids déterminé de produits cristallisé.

L'expérience a été conduite de la façon suivante :

Le produit cristallisé a été pesé et introduit dans une fiole conique. On a ajouté 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième. On a comme précédemment adapté la fiole à un réfrigérant à reflux et porté à l'ébullition qui a été maintenue 5 minutes. Après refroidissement, on a neutralisé par du carbonate de sodium et ajouté 40 centimètres cubes de liqueur cuprosodique.

Après 12 heures ou 24 heures, ce qui n'a d'ailleurs pas d'importance, on a titré l'oxydure de cuivre formé par la méthode de M. Gabriel Bertrand (Action du sulfate ferrique et titrage du sulfate ferreux formé, par le permanganate).

Voici les résultats obtenus :

	I	II	III
Poids du produit cristallisé en milligrammes.	50	100	500
Poids du cuivre correspondant en milligrammes.	10,6	19,56	106,68

La table de correspondance ainsi établie m'a permis de déterminer la quantité de glycol de Harries formé dans l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle. L'étude de cette question sera faite dans le chapitre V.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU LIQUIDE FILTRÉ (B).

1° Extraction du glycol cétonique.

Le liquide filtré (B) qui contient un excès d'eau oxygénée facilement décelable a été neutralisé par le carbonate de sodium anhydre et abandonné au repos. Il se fait peu à peu une abondante cristallisation de sulfate de sodium qui retient une grande quantité d'eau.

Au bout de quelques heures, on sépare le liquide et on essore les cristaux de sulfate de sodium.

Le liquide ainsi obtenu réduit très énergiquement à froid la liqueur cuprosodique et contient le glycol cétonique de l'oxyde de mésityle.

Lorsqu'on distille une partie de ce liquide, le produit de la distillation obtenu est sans action sur le réactif

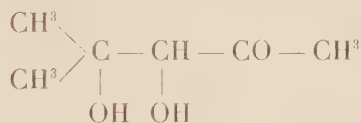
cuprosodique : ceci prouve que le glycol cétonique ne se transforme pas en acétol, sous l'influence de la chaleur et que dans l'oxydation de l'oxyde de mésityle par l'eau oxygénée, il ne se fait pas d'acétol, comme lorsque cette oxydation est réalisée par le permanganate de potassium.

L'extraction du liquide réducteur se fait assez facilement de la façon suivante :

On réunit les liquides filtrés provenant de trois opérations. On neutralise comme précédemment. On essore, on introduit dans un ballon de 1 litre et on distille sous pression réduite sans dépasser 60°. On chasse ainsi toute l'eau.

Le résidu restant dans le ballon est épuisé à trois reprises par l'alcool à 95° dans un appareil à extraction. On évapore l'alcool. On reprend à nouveau cet extrait alcoolique par l'alcool chaud. Finalement, on élimine l'alcool.

Il reste alors un liquide visqueux, très réducteur à froid vis-à-vis du réactif cuprosodique qui, distillé dans le vide, passe à 110-111° sous 24 millimètres. Ce corps est le glycol cétonique de l'oxyde de mésityle



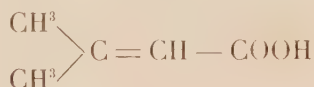
On en a ainsi obtenu quelques centimètres cubes qui ont permis sa caractérisation.

On peut également extraire le glycol cétonique réducteur du liquide qui le renferme en l'épuisant par l'éther additionné du dixième de son volume d'acétone.

L'épuisement par l'éther seul ne donne absolument aucun résultat, que le milieu soit neutre ou alcalin.

2° Epuisement à l'éther du liquide (B).

J'ai épuisé directement par l'éther le liquide B dans le but d'extraire l'acide diméthylacrylique



qui aurait pu se former par oxydation de l'oxyde de mésityle. On sait que cet acide se forme en grande quantité lorsqu'on traite l'oxyde de mésityle par l'hypochlorite de sodium et que c'est là le meilleur mode de préparation de cet acide.

Dans l'action de l'eau oxygénée, j'ai constaté que cet acide ne se produisait pas.

En admettant sa formation, il pouvait se trouver mélangé aux cristaux de peroxyde (A) ou rester dans le liquide (B)

Recherche de l'acide diméthylacrylique dans les cristaux A.

Les cristaux bruts A ont été traités par une solution concentrée et chaude de carbonate de sodium. On a maintenu le contact pendant 12 heures. On a filtré, traité le liquide filtré par l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide. On a épuisé à l'éther. L'évaporation de l'éther ne donne rien.

Recherche de l'acide diméthylacrylique dans le liquide B.

Le liquide filtré B provenant d'une oxydation — 300 centimètres cubes environ — a été épuisé à l'éther.

L'évaporation de l'éther laisse un liquide sirupeux, 3

centimètres cubes environ, présentant une acidité volatile facilement décelable.

Au bout de peu de temps ce liquide laisse déposer des cristaux qui ont été séparés et reconnus identiques au peroxyde de Wolffenstein. Ils ont un point de fusion assez approché et, hydrolysés par l'acide sulfurique dilué, ils donnent un liquide réduisant à froid le réactif cuprosodique.

Quant aux acides volatils, ils s'éliminent d'eux-mêmes peu à peu et finalement, il ne reste rien.

Il faut conclure de ces expériences que l'acide diméthylacrylique ne se forme pas dans l'oxydation de l'oxyde de mésityle par l'eau oxygénée.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE L'EAU OXYGÉNÉE SUR L'OXYDE DE MÉSITYLE AU POINT DE VUE DU RENDEMENT.

J'ai fait cette étude dans le but de me rendre compte si la quantité totale de produits d'oxydation trouvés répondait à peu de chose près à la disparition de l'oxyde de mésityle.

L'opération a été conduite de la façon suivante :

On a mélangé, en prenant les précautions d'usage, 200 centimètres cubes d'eau oxygénée à 10 volumes avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique pur. On a ajouté 8

grammes d'oxyde de mésityle. Après 24 heures, on a séparé par filtration le peroxyde formé. On l'a lavé à l'eau distillée et on a complété le liquide filtré à 250 centimètres cubes avec les eaux de lavage.

Le peroxyde a été desséché et pesé ; on a trouvé 4^{gr},64 de peroxyde. Il faut ajouter à ce poids 0^{gr},632 de peroxyde qui étaient restés dissous dans le liquide filtré, ce qui donne 5^{gr},272 de peroxyde.

Le glycol cétonique a été dosé sur 50 centimètres cubes de liquide filtré par réduction de la liqueur cuprosodique : détermination du cuivre réduit par la méthode de Bertrand.

Mode opératoire : On a neutralisé 50 centimètres cubes de ce liquide par le carbonatè de sodium. On a ajouté 70 centimètres cubes de liqueur cuprosodique. Après un contact de 12 heures à froid, on a titré l'oxydule.

On a employé 10^{cm}³,5 de solution de permanganate dont 1^{cm}³ = 0,01016 de cuivre.

Le poids du cuivre correspondant est de 107 milligrammes, ce qui d'après le tableau de correspondance du chapitre III donne 500 milligrammes de peroxyde correspondant à $\frac{500 \times 132}{130}$ de glycol cétonique = 507 milligrammes.

Le poids de glycol formé dans la réaction est de $0^{gr},507 \times 5 = 2^{gr},535$.

D'autre part 50 centimètres cubes de liquide filtré ont été épuisés par l'éther. Le résidu de l'extraction a été trouvé égal à 0^{gr},290.

Après départ des acides volatils à la température ordi-

naire et dans le vide, il reste un poids de $0^{\text{gr}},1264$ représentant le peroxyde resté dissous dans les 50 centimètres cubes de liquide filtré. Le poids de peroxyde dissous dans la totalité du liquide filtré est donc approximativement $0^{\text{gr}},1264 \times 5 = 0^{\text{gr}},632$.

Le poids des acides volatils est approximativement de $0^{\text{gr}},164 \times 5 = 0^{\text{gr}},820$.

En totalisant ces chiffres, on obtient

Peroxyde.	$= 5^{\text{gr}},272$
Glycol cétonique.. . . .	$= 2^{\text{gr}},535$
Acides volatils.	$= 0^{\text{gr}},820$
TOTAL.	<u>$8^{\text{gr}},627$</u>

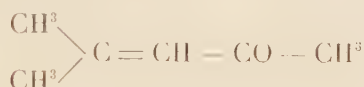
qui correspondent à l'oxydation de 8 grammes d'oxyde de mésityle.

La quantité de peroxyde formé correspond à un rendement d'environ 49,7 pour 100 du rendement théorique.

La quantité de glycol cétonique à un rendement d'environ 23,7 pour 100 du rendement théorique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le permanganate de potassium en solution diluée réagit sur l'oxyde de mésityle



en donnant de l'acétol $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$ par coupure de la molécule au niveau de la double liaison et le glycol cétonique de l'oxyde de mésityle



décrit par Harries, en fixant 2 oxhydriles sur la double liaison conformément à la règle de Wagner.

L'eau oxygénée à la concentration de 3 % environ de H_2O^2 additionnée d'acide sulfurique, réagit sur l'oxyde de mésityle en donnant un corps cristallisé décrit par Wolfenstein et le glycol cétonique de l'oxyde de mésityle qui reste dissous.

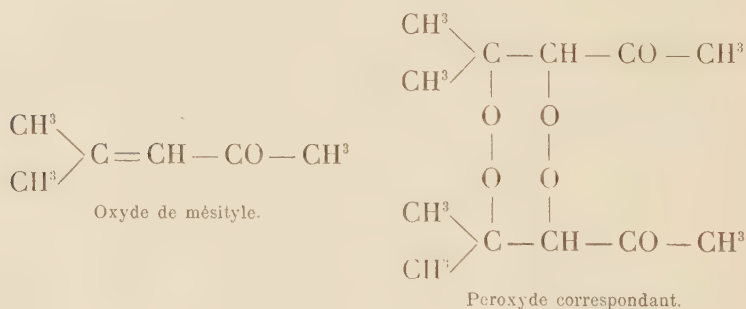
J'ai montré que l'acétol signalé par Harries et Pappos comme dérivant de la décomposition du glycol de l'oxyde

de mésityle se forme en réalité par action du permanganate sur l'oxyde de mésityle.

J'ai également montré que la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde de mésityle ne se limite pas à la formation du composé cristallisé signalé par Wolffenstein, mais qu'elle donne en même temps le glycol cétonique de Harries.

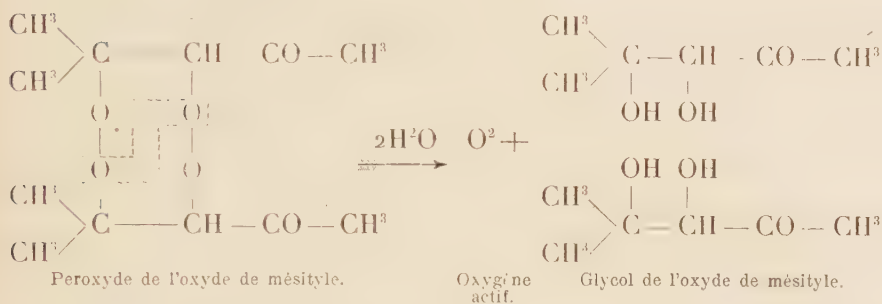
J'ai étudié les relations que présentent le corps cristallisé de Wolffenstein et le glycol de Harries.

J'ai montré que le corps cristallisé de Wolffenstein n'était pas un dimère du glycol cétonique, mais que c'était un peroxyde de nature spéciale, où l'oxygène peroxydique est fixé sur la double liaison de l'oxyde de mésityle conformément au schéma :



J'ai montré que par hydrolyse à l'acide sulfurique dilué, ce peroxyde ne donne pas, comme l'avait cru Wolffenstein, de l'oxyde de mésityle et de l'eau oxygénée, mais qu'il est transformé en glycol de l'oxyde de mésityle par fixation d'eau et que l'oxygène actif du peroxyde se dégage pour se fixer sur un réactif de l'oxygène peroxydique, comme l'iodure de potassium.

La réaction, qui est quantitative, peut se représenter par le schéma suivant :



Paris, le 28 juillet 1919.

VU BON A IMPRIMER :
Le Président de la Thèse,
A. BÉHAL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
H. GAUTIER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
APPELL.

